

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59733

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/70	M F G			
36/06	M P T	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-220820

(22) 出願日 平成6年(1994)8月24日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 柴田 昌宏

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 坂部 延行

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 早川 俊之

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 特定の触媒系を用いることにより、炭化水素溶媒においても高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合含量で、分子量および融点の制御も容易な高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法を提供する。

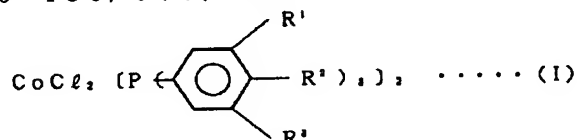
【構成】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A) 塩化コバルトとホスフィン化合物とからなるコバルト化合物、および(B) メチルアルミノオキサンを含有する触媒を用いるとともに、共役ジエンと(A) コバルト化合物中のコバルト原子のモル比(共役ジエン/Co)を5,000~150,000、かつ共役ジエンと(B) メチルアルミノオキサン中のアルミニウム原子のモル比(共役ジエン/Al)を500~4,000の範囲として、炭化水素溶媒中で重合する。

BEST AVAILABLE COPY

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)一般式(1)で表されるコバルト化合物、および(B)メチルアルミノオキサンを含有する触媒を用いるとともに、共役ジエンと(A)コバルト化合物中のコバルト原子のモル比(共役ジエン/Co)を5,000~150,000、かつ\*



【一般式(1)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリアル基を示す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法に関し、さらに詳細には重合活性が向上し、得られる重合体のビニル結合含量が

## 【0002】

【従来の技術】適度な結晶化度に制御した1, 2-ポリブタジエンは、結晶性に富んだ領域と非晶性部とからなる構造を有するため、熱可塑性エラストマーとしての機能だけでなく、分子中に化学反応性に富んだ炭素-炭素二重結合を有しているため、従来の加硫ゴムや架橋密度を高めた熱硬化性樹脂の機能も有する。また、この1, 2-ポリブタジエンは、優れた加工性を有することから、他の樹脂や熱可塑性エラストマーの改質材、医療用高分子材料として応用されている。

【0003】従来、これらの結晶化度の制御された1, 2-ポリブタジエンは、コバルト塩のホスフィン錯体とトリアルキルアルミニウムと水からなる触媒(特公昭44-32425号公報)、コバルト化合物、トリアルキルアルミニウムと水、およびトリフェニルホスフィン誘導体からなる触媒(特公昭61-27402号公報)により得られている。これらの触媒系では、塩化メチレンに代表されるハロゲン化炭化水素溶媒では高い重合活性を示すが、汎用的な炭化水素溶媒では重合活性が低下するという問題がある。また、得られる重合体の分子特性である分子量と融点の制御範囲が比較的狭く、広範囲に分子特性が制御された重合体の製造には至っていない。例えば、前者では高分子量の領域の製造が困難であること、後者においては高結晶化度(高融点)の重合体の製造には特殊な配位子の使用が必須であり、これを企図す

2

\* 共役ジエンと(B)メチルアルミノオキサン中のアルミニウム原子のモル比(共役ジエン/A1)を500~4,000の範囲として、炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法。

## 【化1】

るため重合温度を低下させて重合を行っても、重合速度が遅くなり生産性が低下し、またその結晶化度(融点)の上限には必ずから限界がある。

【0004】以上の問題点に鑑み、本願出願人は、すでに炭化水素溶媒でも重合活性の高いコバルト化合物、アルミノオキサン、さらに必要に応じて電子供与性化合物からなる1, 2-ポリブタジエン製造の触媒系を提案している(特開平4-331213号公報)。しかしながら、この触媒系で高重合性、高融点を維持するには、触媒金属のコバルト原子に対し、助触媒のメチルアルミノオキサンに代表される有機アルミニウムの使用比率が高く、アルミニウム原子あたりの重合活性が低いという問題があり、触媒コストのみならず、脱触媒プロセスの必要性など、経済的に不利となっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、特定の触媒系を用いることにより、助触媒成分のアルミノオキシサンの使用量を削減でき、炭化水素溶媒中においても高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合のブタジエン系重合体を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

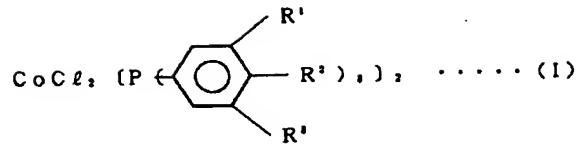
【課題を解決するための手段】本発明は、1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)一般式(1)で表されるコバルト化合物、および(B)メチルアルミノオキサンを含有する触媒を用いるとともに、共役ジエンと(A)コバルト化合物中のコバルト原子のモル比(共役ジエン/Co)を5,000~150,000、かつ共役ジエンと(B)メチルアルミノオキサン中のアルミニウム原子のモル比(共役ジエン/A1)を500~4,000の範囲として、炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

## 【0007】

## 【化2】

(3)

3



【0008】〔一般式(I)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基を示す。〕

【0009】本発明で用いられる1, 3-ブタジエン以外の共役ジエンとしては、4-アルキル置換-1, 3-ブタジエン、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。このうち、4-アルキル置換-1, 3-ブタジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-ノナジエン、1, 3-デカジエンなどが挙げられる。

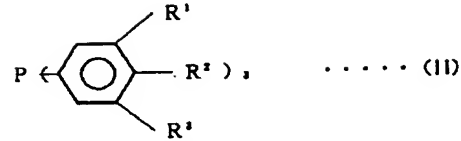
【0010】また、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソブレン)、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-イソブチル-1, 3-ブタジエン、2-アミル-1, 3-ブタジエン、2-イソアミル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-イソオクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、1, 3-ブタジエンと混合して用いられる好ましい共役ジエンとしては、イソブレン、1, 3-ペンタジエンが挙げられる。重合に供される単量体成分中の1, 3-ブタジエンの含有量は50モル%以上、好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上であり、50モル%未満では得られるブタジエン系重合体が融点を示さず、無定形となるため好ましくない。

【0011】次に、本発明の触媒に使用される(A)コバルト化合物は、塩化コバルトに対し一般式(II)で表されるホスフィン化合物を配位子に持つ錯体である。この(A)コバルト化合物の使用に際しては、あらかじめ合成したものを使用してもよいし、あるいは重合系中に塩化コバルトとホスフィン化合物を接触させる方法で使用してもよい。(A)成分中のホスフィン化合物を種々選択することにより、得られるブタジエン系重合体のビニル結合構造および結晶性の付与と結晶化度の制御が可能となる。

【0012】

【化3】

4



【0013】〔一般式(II)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基を示す。〕

【0014】一般式(II)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  の炭素数は特に限定されないが、好ましくは1~12である。ホスフィン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(3, 4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリス(3-tert-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(3, 5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチル-5-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-フェニルフェニル)ホスフィン、トリス(3, 4, 5-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-エトキシ-3, 5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-tert-ブチル-3, 5-ジブチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(3-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-ドデシルフェニル)ホスフィン、トリス(4-エチルフェニル)ホスフィンなどを使用することができる。これらのうち、特に好ましいものとしては、トリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィンなどが挙げられる。

【0015】好ましい(A)コバルト化合物の具体例としては、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-エチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3, 4-ジメチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルト

トビス〔トリス(3-メチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,5-ジエチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチル-5-エチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-フェニルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,4,5-トリメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-エトキシ-3,5-ジエチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-ブトキシ-3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メトキシフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-ドデシルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-エチルフェニルホスフィン)〕ジクロライドなどを使用することができる。これらのうち、特に好ましいものとしては、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニルホスフィン)〕ジクロライドなどが挙げられる。

【0016】また、本発明に用いられる触媒のうち、(B)メチルアルミノオキサンは、一般に市販されているものを使用することができ、例えばウイトコ社などから購入することができる。

【0017】本発明に使用される触媒において、(A)コバルト化合物の使用量は、共役ジエンと(A)コバルト化合物中のコバルト原子のモル比(共役ジエン/Co)で5,000~150,000、好ましくは10,000~100,000の範囲である。共役ジエン/Co(モル比)が、5,000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方150,000を超えると重合活性が低下する。また、(B)メチルアルミノオキサンの使用量は、共役ジエンと(B)メチルアルミノオキサン中のアルミニウム原子のモル比(共役ジエン/Al)で500~4,000、好ましくは800~2,000の範囲である。共役ジエン/Al(モル比)が、500未満では経済的に不利であり、一方4,000を超えると重合活性が低下する。なお、(A)コバルト化合物のコバルト原子に対する(B)メチルアルミノオキサンのアルミニウム原子の比(Al/Co)としては、通常、5~300、好ましくは7.5~100程度である。Al/Co(原子比)が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

【0018】本発明に使用される触媒には、さらに必要

に応じてエステル化合物、アルコール化合物、フェノール化合物、スルホキサイド化合物、含窒素複素環化合物、水、第3級アミン化合物などの重合活性剤を添加してもよい。この重合活性剤の添加量は、(B)成分のAl原子に対し、 $10^{-3}$ ~10モル当量である。

【0019】本発明に使用される触媒は、触媒各成分を任意の順序で、不活性有機溶媒中で混合することによって調製される。不活性有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、およびこれらの混合物を使用することができる。なお、触媒は、これを本発明の1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエンに接触させる前にあらかじめ各成分を混合して調製しておいてもよく、また重合反応器中で該共役ジエンの存在下で各成分を混合して調製することもできる。

【0020】本発明では、1,3-ブタジエンを主体とする共役ジエンを、前記触媒、すなわち(A)~(B)成分を主成分とする触媒を用い、炭化水素溶媒中で重合することにより所望の分子量、融点を有する重合体を製造する。重合溶媒として用いられる炭化水素溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0021】重合温度は、通常、 $-50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒中の単量体濃度は、通常、5~80重量%、好ましくは10~50重量%である。また、重合体を製造するために、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくするような配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して目的のブタジエン系重合体を得ることができる。

【0022】本発明の製造方法によって得られるブタジエン系重合体は、ビニル結合を有するブタジエン系部分の含量(以下、単に「ビニル結合含量」ともいう)が80%以上、好ましくは85%以上である。また、本発明で得られるブタジエン系重合体の分子量は、広い範囲に

わたって変化させることができるが、そのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、 $10^4 \sim 10^5$ であり、 $10^5$ 未満では強度的性質に劣るため好ましくなく、一方 $10^5$ を超えると加工性が劣り、ロールやパンバリーミキサーでの混練時に課題のトルクがかかり、そのためゲル化を誘発したり、配合薬品や補強剤の分散不良の要因となるので好ましくない。

【0023】さらに、本発明で得られるブタジエン系重合体は、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比で表される分子量分布(Mw/Mn)は、通常、1.5~5.0である。1.5未満では技術的に困難であり、一方5.0を超えると低分子量体が増加し物性が劣るので好ましくない。

【0024】本発明により得られるブタジエン系重合体は、該重合体を、単独でまたは他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして原料ゴムとして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤および加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物とし、これを加硫し、機械的特性および耐摩耗性が要求されるゴム用途、例えばタイヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、フィルム、チューブ、包装材、樹脂の改質材、感光性材料、その他の各種工業用品に用いることができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に拠った。ブタジエン系重合体のビニル結合含量(1,2-結合含量)は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。ブタジエン系重合体の融点は、DSC(示差走査熱量計)を用い、ASTMD3418に準じて測定した。重量平均分子量(MW)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)〔ウォータース社製、LCモジュール1〕を用い、40℃、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

【0026】実施例1

乾燥窒素雰囲気中下で、内容積500mlのガラス製オートクレープに、1,3-ブタジエン(BD)50

g、シクロヘキサン200g、メチルアルミノオキサン(MAO)の10%トルエン溶液、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライドの0.02mol/リットル塩化メチレン溶液を、それぞれ、BD/Co(モル比)=60,000、MAO中のAl/Co(原子比)=50になるように加え、10℃で120分間重合した。反応停止は、停止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを含む少量のメタノールを反応系に加えることによって行った。次いで、凝固剤として、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを含む多量のメタノールを用い、重合体を分離させた。ろ別回収後、40℃で真空乾燥し、収量から重合体収率を求めた。結果を表1に示す。

【0027】実施例2~7

実施例1で使用した触媒組成を表1~2に示す条件で、その他は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1~2に示す。

【0028】実施例8~12

実施例1で使用したコバルト化合物の種類、重合溶媒、重合温度を表2に示す条件で、その他は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表2に示す。

【0029】比較例1~9

実施例1で使用したコバルト化合物の種類、触媒組成を表3~4に示す条件で、その他は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表3~4に示す。

【0030】なお、表1~4中、(A)成分の種類は、次のとおりである。

イ；コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド

ロ；コバルトビス〔トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド

ハ；コバルトビス〔トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド

ニ；2-エチルヘキシル酸コバルト/トリフェニルホスフィン〔P/Co(原子比)=2.5〕

ホ；コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジプロマイド

【0031】

【表1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
(A) 成分	イ	イ	イ	イ	イ	イ
BD/Co (モル比)	60,000	100,000	125,000	35,000	30,000	10,000
Al/Co (原子比)	50	100	250	10	15	20
BD/Al (モル比)	1,200	1,000	500	3,500	2,000	500
重合溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
重合温度 (℃)	10	10	10	10	10	10
重合時間 (分)	120	120	120	120	120	120
重合体収率 (%)	95	82	74	55	63	78
ビニル結合 含量 (%)	91	90	91	90	90	89
融点 (℃)	91	89	88	85	88	87
MW ( $\times 10^4$ )	18	29	54	15	13	13

【0032】

【表2】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
(A) 成分 BD/Co (モル比)	イ	イ	イ	ロ	ロ	ハ
6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Al/Co (原子比)	7.5	50	50	50	50	50
BD/Al (モル比)	800	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
重合溶媒	トルエ ン	n-ヘ キサン	シクロ ヘキサ ン	シクロ ヘキサ ン	シクロ ヘキサ ン	シクロ ヘキサ ン
重合温度 (℃)	10	10	10	10	50	50
重合時間 (分)	120	120	120	120	120	120
重合体収率 (%)	69	94	93	95	89	91
ビニル結合 含量 (%)	91	94	93	93	91	93
融点 (℃)	90	125	123	129	112	118
MW ( $\times 10^4$ )	11	23	21	37	19	22

[0.033]

[表3]

	比較例				
	1	2	3	4	5
(A) 成分	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ
BD/C <sub>o</sub>	60,000	100,000	125,000	35,000	30,000
(モル比)					
Al/C <sub>o</sub>	50	100	250	10	15
(原子比)					
BD/Al	1,200	1,000	500	3,500	2,000
(モル比)					
重合溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
重合温度 (°C)	10	10	10	10	10
重合時間 (分)	120	120	120	120	120
重合体収率 (%)	3	6	4	2	4
ビニル結合含量 (%)	90	91	89	90	90
融点 (°C)	88	85	86	88	87
MW (×10 <sup>4</sup> )	24	39	47	32	29

【0034】

【表4】



	比較例			
	6	7	8	9
(A) 成分	ニ	ニ	ホ	ホ
BD/Co	10,000	6,000	60,000	10,000
(モル比)				
Al/Co	20	7.5	50	20
(原子比)				
BD/Al	500	800	1,200	500
(モル比)				
重合溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
重合温度 (°C)	10	10	10	10
重合時間 (分)	120	120	120	120
重合体収率 (%)	32	15	36	53
ビニル結合含量 (%)	90	88	89	88
融点 (°C)	85	86	84	85
MW ( $\times 10^4$ )	30	25	5	3

\*実施例においては、重合活性を向上させることができ、助触媒のメチルアルミノオキシランの使用量を削減することが可能となる。これに対し、表3～4から明らかなように、各比較例では、重合活性が低いため、得られる重合体中に残留する触媒成分が多くなり、物性の低下を引き起こすことは明らかである。

【0034】

- 【発明の効果】本発明によれば、触媒系として、(A)上記一般式(I)で表されるコバルト化合物、および  
10 (B)メチルアルミノオキシランの系を用いることにより、炭化水素溶媒においても高活性で重合し、高ビニル結合含量で、分子量の調節、融点の制御も容易な高ビニル結合を有するブタジエン系重合体が得られる。

【0033】表1～2から明らかなように、本発明の各\*

フロントページの続き

(72)発明者 松本 修一  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成13年12月11日(2001.12.11)

【公開番号】特開平8-59733  
 【公開日】平成8年3月5日(1996.3.5)  
 【年通号数】公開特許公報8-598  
 【出願番号】特願平6-220820  
 【国際特許分類第7版】

C08F 4/70 MFG  
 36/06 MPT

【F1】

C08F 4/70 MFG  
 36/06 MPT

【手続補正書】

【提出日】平成13年6月1日(2001.6.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

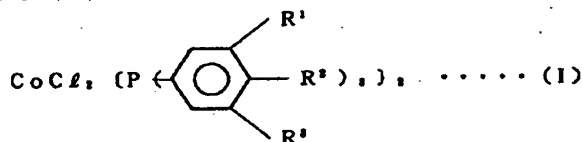
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1,3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)一般式(I)で表されるコバルト化合物、および(B)メチルアルミノ\*

\*オキサンを含有する触媒を用いるとともに、共役ジエンと(A)コバルト化合物中のコバルト原子のモル比(共役ジエン/Co)を5,000~150,000、かつ共役ジエンと(B)メチルアルミノオキサン中のアルミニウム原子のモル比(共役ジエン/Al)を500~4,000の範囲として、炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法。

【化1】



【一般式(I)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリアル基を示す。】

【請求項2】 (A)コバルト化合物がコバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス[トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン]ジクロライドおよびコバルトビス[トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン]ジクロライドの群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法。

【請求項3】 ビニル結合含量が85%以上である請求項1または2記載の高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法。

【請求項4】 炭化水素溶媒がベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ブタン、ブテン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンおよびシクロヘキサンの群から選ばれた少な

くとも1種である請求項1~3いずれか1項記載の高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】好ましい(A)コバルト化合物の具体例としては、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス[トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3-エチルフェニル)ホスフィン]ジクロライド、コバルトビス[トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3,4-ジメチルフェニル)ホスフィン]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3-tert-ブチルフェニル)ホスフィン]

ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3, 5-ジエチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチル-5-エチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-フェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3, 4, 5-トリメチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-エトキシ-3, 5-ジエチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-ブトキシ-3, 5-ジブチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メトキシフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-ドデシルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-エチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライドなどを使用することができる。これらのうち、特に好ましいものとしては、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライド、コバルトビス〔トリス(4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン〕ジクロライドなどが挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明に使用される触媒において、(A)コバルト化合物の使用量は、共役ジエンと(A)コバルト化合物中のコバルト原子のモル比(共役ジエン/C<sub>o</sub>)で5,000~150,000、好ましくは10,000~100,000の範囲である。共役ジエン/C<sub>o</sub>(モル比)が、5,000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方150,000を超えると重合活性が低下する。また、(B)メチルアルミノオキサンの使用量は、共役ジエンと(B)メチルアルミノオキサン中のアルミニウム原子のモル比(共役ジエン/Al)で500~4,000、好ましくは800~2,000の範囲である。共役ジエン/Al(モル比)が、500未満では経済的に不利であり、一方4,000を超えると重合活性が低下する。なお、(A)コバルト化合物のコバルト原子に対する(B)メチルアルミノオキサンのアルミニウム原子の比(Al/C<sub>o</sub>)としては、通常、5~300、好ましく7.5~100程度である。Al/

C<sub>o</sub>(原子比)が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】本発明の製造方法によって得られるブタジエン系重合体は、ビニル結合を有するブタジエン部分の含量(以下、単に「ビニル結合含量」ともいう)が80%以上、好ましくは85%以上である。また、本発明で得られるブタジエン系重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが、そのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、 $10^4 \sim 10^6$ であり、 $10^4$ 未満では強度的性質に劣るため好ましくなく、一方 $10^6$ を超えると加工性が劣り、ロールやバンバリーミキサーでの混練時に課題のトルクがかかり、そのためゲル化を誘発したり、配合薬品や補強剤の分散不良の要因となるので好ましくない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に拠った。ブタジエン系重合体のビニル結合含量(1, 2-結合含量)は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。ブタジエン系重合体の融点は、DSC(示差走査熱量計)を用い、ASTMD3418に準じて測定した。重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)〔ウォーターズ社製、LCモジュール1〕を用い、40℃、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【表1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
(A) 成分	イ	イ	イ	イ	イ	イ
BD/Co (モル比)	60,000	100,000	125,000	35,000	30,000	10,000
Al/Co (原子比)	50	100	250	10	15	20
BD/Al (モル比)	1,200	1,000	500	3,500	2,000	500
重合溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
重合温度 (℃)	10	10	10	10	10	10
重合時間 (分)	120	120	120	120	120	120
重合体収率 (%)	95	82	74	55	63	78
ビニル結合 含量 (%)	91	90	91	90	90	89
融点 (℃)	91	89	88	85	88	87
Mw (×10 <sup>4</sup> )	18	29	54	15	13	13

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】

【表2】

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
(A) 成分	イ	イ	イ	ロ	ロ	ハ
BD/Co (モル比)	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Al/Co (原子比)	7.5	50	50	50	50	50
BD/Al (モル比)	800	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
重合溶媒	トルエ ン	n-ヘ キサン	シクロ ヘキサ ン	シクロ ヘキサ ン	シクロ ヘキサ ン	シクロ ヘキサ ン
重合温度 (℃)	10	10	10	10	50	50
重合時間 (分)	120	120	120	120	120	120
重合体収率 (%)	69	94	93	95	89	91
ビニル結合 含量 (%)	91	94	93	93	91	93
融点 (℃)	90	125	123	129	112	118
$\overline{Mw}$ ( $\times 10^4$ )	11	23	21	37	19	22

【手続補正 8】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0033  
 【補正方法】変更

【補正内容】  
 【0033】  
 【表 3】

	比較例				
	1	2	3	4	5
(A) 成分	ニ	ニ	ニ	ニ	ニ
BD/C <sub>o</sub>	60,000	100,000	125,000	35,000	30,000
(モル比)					
Al/C <sub>o</sub>	50	100	250	10	15
(原子比)					
BD/Al	1,200	1,000	500	3,500	2,000
(モル比)					
重合溶媒	トルエ ン	トルエン	トルエン	トルエ ン	トルエ ン
重合温度 (℃)	10	10	10	10	10
重合時間 (分)	120	120	120	120	120
重合体収率 (%)	3	6	4	2	4
ビニル結合含 量 (%)	90	91	89	90	90
融点 (℃)	88	85	86	88	87
$\overline{M}_w$ ( $\times 10^4$ )	24	39	47	32	29

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【表4】

	比較例			
	6	7	8	9
(A) 成分	ニ	ニ	ホ	ホ
BD/Co (モル比)	10,000	6,000	60,000	10,000
Al/Co (原子比)	20	7.5	50	20
BD/Al (モル比)	500	800	1,200	500
重合溶媒	トルエ ン	トルエ ン	トルエ ン	トルエ ン
重合温度 (°C)	10	10	10	10
重合時間 (分)	120	120	120	120
重合体収率 (%)	32	15	36	53
ビニル結合含 量 (%)	90	88	89	88
融点 (°C)	85	86	84	85
$M_w$ ( $\times 10^4$ )	30	25	5	3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**